

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年8月1日 (01.08.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/059192 A1

(51)国際特許分類⁷: C08L 1/12, C08K 3/22,
C08J 5/18, B29C 41/28 // C08L 1/12

(21)国際出願番号: PCT/JP02/00458

(22)国際出願日: 2002年1月23日 (23.01.2002)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2001-16724 2001年1月25日 (25.01.2001) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士写真フィルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]: 〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210番地 Kanagawa (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 松藤 明博 (MATSU FUJI,Akihiro) [JP/JP]: 〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社

内 Kanagawa (JP). 村松 雄造 (MURAMATSU,Yuuze) [JP/JP]: 〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 品川 幸雄 (SHINAGAWA,Yukio) [JP/JP]: 〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74)代理人: 野口 恒弘 (NOGUCHI,Yasuhiko): 〒105-0003 東京都港区西新橋1丁目4番10号 西新橋3森ビル Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

[続葉有]

(54)Title: CELLULOSE ACYLATE FILM, CELLULOSE ACYLATE FILM WITH FUNCTIONAL THIN FILM AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54)発明の名称: セルロースアシレートフィルム、機能性薄膜付きセルロースアシレートフィルム及びこの製造方法

(57)Abstract: A cellulose acylate film, characterized in that it comprises 1 to 99 vol % of a metal oxide having an average particle size of 1 to 400 nm. Said metal oxide preferably has a Mohs hardness of 7 or more, and preferred specific metal oxides include an aluminum oxide and silicon dioxide. Said metal oxide may be surface-treated, and the above cellulose acylate film containing said metal oxide may have a functional thin film, such as a hard coat layer, formed thereon. The above cellulose acylate film has an enhanced elastic modulus and enhanced surface hardness.

(57)要約:

本発明は、高弾性率であり、表面硬度の大きなセルロースアシレートフィルムに関する。本発明のセルロースアシレートフィルムは平均粒径が1nmから400nmの金属酸化物を1体積%から99体積%含有することを特徴とするものである。ここで用いる当該金属酸化物はモース硬度7以上の金属酸化物が好ましく、具体例としては酸化アルミニウム又は二酸化ケイ素が挙げられる。ここで用いる当該金属酸化物は表面処理をしてよい。また、上記当該金属酸化物を含有したセルロースアシレートフィルムにハードコート層のような機能性薄膜を成形してもよい。

WO 02/059192 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:
国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

セルロースアシレートフィルム、機能性薄膜付きセルロースアシレートフィルム及びこの製造方法

5

技術分野

本発明は、液晶表示装置の偏光板や保護フィルム等に用いられるセルロースアシレートフィルムに関し、更には、表面硬度、弾性率などの機械特性を向上させたセルロースアシレートフィルムに関するものである。

10

背景技術

セルロースアシレートフィルムは、透明性が優れ、かつ屈折率の異方性の小さな膜を容易に作製することができるため偏光板用の保護フィルムなどの光学的用途に広く使用されている。

15

液晶表示装置の使用範囲、使用場所の拡大に伴い、表示画面の傷つきを防止するため、保護フィルム表面には高い機械強度が益々必要になってきている。

しかしながらセルロースアシレートフィルムは、保護フィルムなどに多く使用されているポリエステルフィルムなどに比較すると、弾性率が小さく、表面硬度が小さいという欠点を有している。

20

発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、第1にフィルムが高弾性率であり、表面硬度の大きなセルロースアシレートフィルムを提供することであり、第2に、表面硬度の大きな機能性薄膜を有するセルロースアシレートフィルムを提供することである。

25

本発明の上記課題は、下記の手段によって達成できることを見出した。

- (1) 平均粒径1nm以上400nm以下の金属酸化物を1体積%以上99体積%以下含有することを特徴とするセルロースアシレートフィルム、
- (2) 該金属酸化物がモース硬度7以上の金属酸化物である(1)に記載のセ

セルロースアシレートフィルム、

(3) 該金属酸化物が酸化アルミニウム又は二酸化ケイ素である(1)又は(2)に記載のセルロースアシレートフィルム、

(4) 該金属酸化物が有機セグメントを有する表面修飾剤で表面処理された(

5 (1)ないし(3)いずれか1つに記載のセルロースアシレートフィルム、

(5) 表面弾性率が4GPa以上である(1)ないし(4)いずれか1つに記載のセルロースアシレートフィルム、

(6) 該セルロースアシレートフィルムが、(1)ないし(5)いずれか1つに記載のセルロースアシレートフィルムからなる層と金属酸化物を実質的に含有
10 しない層の少なくとも2層とからなる積層構造を有するセルロースアシレートフィルム、

(7) 前記(1)ないし(6)いずれか1つに記載のセルロースアシレートフィルム上に機能性薄膜を形成した機能性薄膜付きセルロースアシレートフィルム、

(8) 表面修飾剤で表面処理された平均粒子径1nm以上400nm以下の金属酸化物微粒子の微分散物を1体積%以上99体積%以下含有するセルロースアシレートドープを流延することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

なお、本発明において、「ドープ」とは、セルロースアシレートの濃厚な溶液をいう。また、セルロースアシレートとは、セルロースの低級カルボン酸エステルを意味し、単独エステルであっても混合エステルであっても良い。また、上記のセルロースアシレートフィルムとしては、後述するように、いずれも、セルローストリニアセテートフィルムが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明に係るセルロースアシレートフィルムを形成するセルロースアシレートについて以下に記す。

本発明に用いられるセルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンターや木材パルプなどがあるが、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用できるし、混合して使用してもよい。

これらのセルロースから得られるセルロースアシレートとしては、セルローストリニアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートなどが挙げられる。

本発明に使用するセルロースアシレートとしては、セルロースの水酸基への置

5 換度が下記式 (I) ~ (IV) の全てを満足するものが好ましい。

$$(I) \quad 2.6 \leq A + B \leq 3.0$$

$$(II) \quad 2.0 \leq A \leq 3.0$$

$$(III) \quad 0 \leq B \leq 0.8$$

$$(IV) \quad 1.9 < A - B$$

10 ここで、式中A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換度を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3~5のアシル基の置換度である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基3.0個に対する置換度を表すので、最大の置換度が3.0である。

15 なお、置換度は、セルロースの水酸基に置換するアセチル基及び炭素原子数3~5のアシル基の結合度を測定することによって得られる。測定方法は、ASTMのD-817-91に準ずる。

セルローストリニアセテートの場合、置換度はケン化法により測定できる。乾燥したセルローストリニアセテートを精秤し、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶媒（容量比4:1）に溶解した後、所定量の1モル/水酸化ナトリウム水溶液を添加し、25°Cで2時間ケン化し、フェノールフタレインを指示薬として添加し、0.5モル/硫酸で過剰の水酸化ナトリウムを滴定、また、同様の方法により、ブランクテストを行い、下記式に従って酢化度を求めることができる。

$$\text{酢化度 (\%)} = (6.005 \times (B - A) \times F) / W$$

25 置換度の計算は酢化度より、下式を用いて計算することができる。

$$\text{置換度} = (3.86 \times \text{酢化度}) / (142.9 - \text{酢化度})$$

式中、Aは試料の滴定に要した1モル/リットル硫酸量(m1)、Bはブランクテストに要した1モル/リットル硫酸量(m1)、Fは1モル/リットル硫酸のファクター、Wは精秤したセルローストリニアシレートの質量(g)を示

す。

尚、セルローストリニアセテート以外のセルロースアシレートの場合、セルローストリニアセテートでの置換度の計算と同様にして全アシル基の置換度をはじめに求め、次いで T. Sei, K. Ishitani, R. Suzuki, K. Ikematsu, Polymer Journal 17巻1065頁(1985)に記載の方法によって酢化度を計算し、その差を求ることでアセチル基以外のアシル基置換度を求めることができる。

本発明のセルロースアシレートは、アシル基が全部アセチル基のセルローストリニアセテート、及びアセチル基が2.0以上で、炭素原子数が3~5のアシル基が0.8以下さらに好ましくは0.3以下置換され、かつ、置換されなかつた水酸基が0.4以下のものが好ましい。これらの中で、一般にAの置換度が2.6以上3.0以下、B=0であるセルローストリニアセテートが特に好ましい。

これらのセルロースアシレートは、セルロースを酸無水物や酸クロライドなどのアシル化剤を用いてアシル化することができる。

本発明に用いられるセルロースアシレートの具体的な製造方法については、例えば、特開平10-45804号公報に記載されている。

本発明に使用するセルロースアシレートの重合度（粘度平均重合度；DP）は200~700（200~700とは、200以上700以下を意味するものである。以下、同様。）が好ましく、特に250~550のものが好ましい。一般的にセルローストリニアセテートを含むセルロースアシレートフィルム、繊維又は成型品の機械的強度がタフであるためには、重合度200以上が好ましいことは、祖父江寛、右田伸彦編「セルロースハンドブック」朝倉書房(1958)や、丸沢廣、宇田和夫編「プラスチック材料講座17」日刊工業新聞社(1970)に記載されている通りである。

なお、セルロースアシレートの粘度平均重合度は、絶乾したセルロースアシレート約0.2gを精秤し、メチレンクロリド：エタノール=9:1(質量比)の混合溶剤100mlに溶解し、これをオストワルド粘度計にて25°Cで落下秒数を測定し、さらに混合溶剤での希釈、落下秒数の測定を繰り返し、極限粘度を求め、以下の式により求められる。

$$\eta_{sp} = T / T_0 - 1 \quad T : \text{測定試料の落下秒数}$$

$$[\eta] = 1 \text{ im.} \rightarrow_0 (\eta_{sp}/C) \quad T_0 : \text{溶剤単独の落下秒数}$$

$$DP = [\eta] / Km \quad C : \text{試料濃度 (g/1)}$$

$$Km : 6 \times 10^{-4}$$

- 5 本発明に用いられるセルロースアシレートとしてはセルローストリニアセテートが好ましく、更に写真用グレードのものが好ましい。セルローストリニアセテートのメーカーとしては、ダイセル化学工業（株）、コートルズ社、ヘキスト社、イーストマンコダック社などがあり、何れの写真用グレードのセルローストリニアセテートも使用できる。
- 10 本発明のセルロースアシレートフィルムは、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてソルベントキャスト法により作成することが好ましい。セルロースアシレートを溶解する溶媒として好ましく用いられる有機溶媒としては、炭素原子数が3～12のエーテル類、炭素原子数が3～12のケトン類、炭素原子数が3～12のエステル類、炭素原子数が1～12のアルコール類および炭素原子数が1～7のハロゲン化炭化水素類から選ばれる溶媒を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独あるいは混合して用いることができる。

エーテル類、ケトン類、エステル類およびアルコール類は、環状構造を有していてもよい。また官能基（すなわち、-O-、-CO-、-COO-、-OHなど）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。

炭素原子数が3～12のエーテル類の例としては、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。炭素原子数が3～12のケトン類の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペントノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびアセチルアセトンが挙げられる。炭素原子数が3～12のエステル類の例としては、エチルホルメート、プロピルホルメート、ベンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、シクロヘキシリアセテート、ベンチルアセテート、メチルプロピオネートおよびアープチロラクトンが

挙げられる。炭素原子数が1～12のアルコール類の例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサンノールが挙げられる。二つ以上の官能基を有する有機溶媒の例としては、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノール、2-ブロキシエタノールおよびエチルアセトアセテートが挙げられる。

炭素原子数が1～6のハロゲン化炭化水素類としては、メチレンクロリド、エチレンクロリドが挙げられる。地球環境や作業環境の観点では、有機溶媒はハロゲン化炭化水素を含まないことが好ましい。

これらの有機溶媒は単独でも2種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。特に好ましい有機溶媒は、互いに異なる3種類以上の混合溶媒であって、メチルアセテート、メチルホルムート、エチルホルムートなどのエステル類と、アセトン、シクロペントノン、シクロヘキサン、アセチル酢酸メチルなどのケトン類およびメタノールなどのアルコールの混合溶媒が好ましい。

本発明においてセルロースアシレートの溶解にあたっては、予め室温でセルロースアシレートを本発明の溶媒に膨潤させることが好ましい。膨潤に好ましい時間は0.1～24時間が好ましく、より好ましくは0.2～6時間であり、更には0.5～3時間である。その際に、強力な攪拌装置が好ましく、場合によりニーダーなどを用いたり、スクリュー押出し機を通過させたりすることが好ましい。

次に本発明に使用するセルロースエステルの好ましい溶解温度は常温でもよいが、高濃度のセルロースアシレート溶液の調整は困難な場合が多くあり、以下の冷却溶解方法あるいは高温高圧溶解法を用いることが好ましい。

まず本発明で利用される冷却溶解方法について詳細に説明する。

本発明の膨潤されたセルロースアシレート溶液は、-100～-10°C、好ましくは-80～-10°C、さらに好ましくは-80～-30°C、最も好ましくは-80～-50°Cに冷却される。冷却は、例えば、機械的冷凍機(-100°C)、ドライアイス・メタノール浴(-75°C)や冷却したジエチレングリコール溶液(-30～-20°C)で実施できる。冷却時間についても特に限定されないが、短いほど生産性上で好ましく、その時間は0.5～180分が好ましく、より好

ましくは0.5～30分であり、特に好ましくは0.5～10分である。冷却して得られたセルロースアシレート溶液は、次に0～50°Cに加温することが好ましく、これにより有機溶媒中にセルロースアシレートが流動する溶液となる。

さらに本発明ではセルロースアシレートの有機溶媒混合液は、0.3 MPa～5 MPaの加圧下で70～200°Cに加熱して溶解してもよい。この場合、その加熱温度としては、好ましくは70～180°C、更に好ましく70～160°Cである。加熱時間は特に限定されないが短いほど好ましく、0.5～60分が好ましく、より好ましくは0.5～30分であり、特に好ましくは1～10分である。さらに炭酸ガスを溶媒に共存させ、所謂超臨界状態での溶解方法をとってもよく、二酸化炭素が溶液中の5～30質量%であることが好ましい。高圧にするためには耐圧容器あるいは耐圧ラインを必要とするが、鉄やステンレス製あるいは他の金属耐圧容器やラインのいずれでもよく、特に限定されない。高圧溶解後、-10～50°Cに冷却して常圧に戻すことが一般的である。

上記で得られた本発明におけるドープのセルロースアシレートは場合により、15 更に溶解し易くするために低い濃度で溶解してから、しかる後に濃縮手段を用いて濃縮してもよい。本発明のセルロースアシレート溶液を調製する際に、容器内に窒素ガスなどの不活性ガスを充満させることのできる防爆対応とすることが好ましい。本発明のセルロースアシレート溶液を調製する際に、容器内に窒素ガスなどの不活性ガスを充満させてもよい。セルロースアシレート溶液の製膜直前の20 粘度は、製膜の際、流延可能な範囲であればよく、通常10 Pa・sec～200 Pa・secの範囲に調製することが好ましく、特に30 Pa・sec～400 Pa・secが好ましい。

本発明に用いられる金属酸化物微粒子としては、モース硬度が7以上の金属酸化物粒子が好ましい。具体的には、二酸化ケイ素、二酸チタン、酸化ジルコニア25 ム、酸化アルミニウムなどが挙げられる。セルロースアシレートとの屈折率差が小さい二酸化ケイ素（シリカ）又は酸化アルミニウム（アルミナ）がより好ましい。

これらの金属酸化物微粒子の平均粒子径は、1 nm以上400 nm以下、より好ましくは5 nm以上200 nm以下、さらに好ましくは10 nm以上100 n

m以下が好ましい。1 nm以下では分散が難しく凝集粒子ができ易く、400 nm以上ではヘイズが大きくなり、どちらも透明性を落としてしまい好ましくない。

これらの微粒子の添加量は、セルロースアシレートの1ないし99体積%（「1ないし99体積%」とは、1体積%以上99体積%以下を意味するものである。

5 以下、本発明で同様とする。）であり、5ないし80体積%であることが好ましく、5ないし50体積%であることがより好ましく、5ないし20体積%であることが特に好ましい。

また、金属酸化物を実質的に含有しないとは、その含有量が1体積%未満であることを意味する。

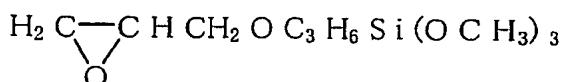
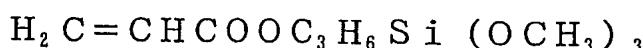
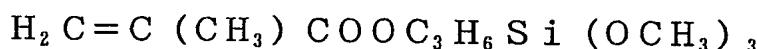
10 一般に金属酸化物微粒子は表面の親水性が大きく、セルロースアシレートとの親和性が悪いため単に両者を混合するだけでは界面が破壊しやすく、膜として割れ、耐傷性を改善することは困難である。無機微粒子とセルロースアシレートとの親和性を改良するため、無機微粒子表面を表面修飾剤で表面処理することが好ましい。

15 表面修飾剤は、一方で金属酸化物（無機微粒子）と結合するセグメント及び、他方でセルロースアシレートと高い親和性を有する有機セグメントを兼備することが好ましい。金属酸化物と結合を生成し得る官能基としては、シラン、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムなどの金属アルコキシド化合物；リン酸モノエステル、リン酸ジエ斯特ル、硫酸モノエ斯特ル、若しくは、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基、これらの塩、又はこれらの酸塩化物などのアニオン性基を有する化合物；アミノ基を有する化合物、又はアミド基を有する化合物が好ましい。

20 上記の有機セグメントとしては、セルロースアシレートとの親和性を有する構造のものが好ましく、エ斯特ル基やエポキシ基、エーテル基などの極性基を含有するものがより好ましい。特に好ましくは、金属アルコキシド化合物、又は、アニオン性基を有し、かつエ斯特ル基、エポキシ基又はエーテル基を有する表面修飾剤である。

これら表面修飾剤の代表例を以下に列挙する。

シラン系カップリング剤



5 $\text{R}\{\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\}_n\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si(OCH}_3)_3$



(上の3式中、nは1ないし10の整数を、Rはメチル、エチル、プロピル、ブチル等の炭素数1から4のアルキル基を表す。)



10 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{POC}_3\text{H}_6\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ など

チタネート系カップリング剤

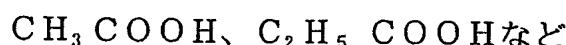


具体的には味の素(株)製プレンアクト(KRTTS, KR46B, KR55, KR41B, KR38S, KR138S, KR238S, 338X, KR44, KR9SA)など

アルミニウム系カップリング剤

具体的にはプレンアクトAL-M(味の素(株)社製)など

飽和カルボン酸



20 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (nは1~10の整数を表す。)

不飽和カルボン酸

オレイン酸など

ヒドロキシカルボン酸

クエン酸、酒石酸など

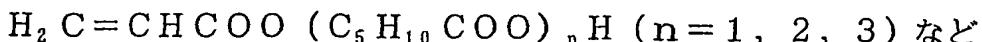
25 二塩基酸

シュウ酸、マロン酸、コハク酸など

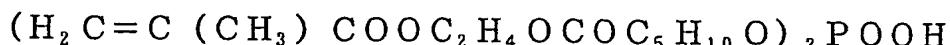
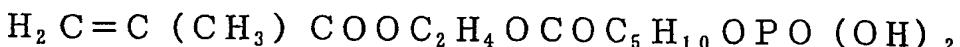
芳香族カルボン酸

安息香酸など

末端カルボン酸エステル化合物



5 リン酸モノエステル、リン酸ジエステル



ホスホン酸含有有機化合物

フェニルホスホン酸など

10 硫酸モノエステル又はスルホン酸基含有有機化合物

ベンゼンスルホン酸



ポリオキシエチレン誘導体

ポリオキシエチレンアリールエーテル

15 ポリオキシエチレンアルキルエーテル

ポリオキシエチレンアリールエステル

ポリオキシエチレンアルキルエステルなど

これらの微粒子の表面修飾は、溶液中でなされることが好ましい。表面修飾剤を溶解した溶液に金属酸化物の微粒子を添加し、超音波、スターラー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プレネタリーミキサー、ペイントシェーカー、サンドグラインダー、ニーダーなどを用いて、攪拌、分散しながら処理することが好ましい。

20 表面修飾剤を溶解する溶液としては、極性の大きな有機溶剤が好ましい。具体的には、アルコール、ケトン、エステルなどの公知の溶剤が挙げられるが、セルロースアシレートのドープの溶媒と同じ組成の溶媒が好ましい。

25 セルロースアシレートへの金属酸化物微粒子の混合は、金属酸化物微粒子をセルロースアシレートのドープへ添加し、混合・分散することができるが、事前に表面処理し微分散した金属酸化物微粒子をセルロースアシレートのドープへ添加する方法が好ましい。添加後さらに分散させることが好ましく、ディゾルバー、

プレネタリーミキサー、サンドグラインダー、ニーダー、ロールミルなどで均一に混合・分散することが好ましい。

本発明におけるセルロースアシレート溶液には、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤を加えることができる。それらの添加剤は、可塑剤、紫外線防止剤又は劣化防止剤（例えば、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン類）が例示できる。

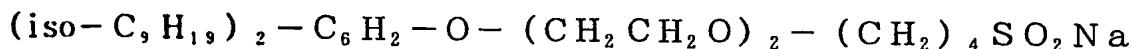
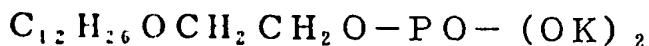
好ましく添加される可塑剤としては、トリフェニルホスフェート（T P P）、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート（T C P）、ジオクチルフタレート（D O P）、オーアセチルクエン酸トリブチル（O A C T B）、クエン酸アセチルトリエチルが例示できる。又、光学的異方性を小さくする可塑剤として、特開平11-124445号記載の（ジ）ペンタエリスリトールエステル類、特開平11-246704号記載のグリセロールエステル類、特開2000-63560号記載のジグリセロールエステル類、特開平11-92574号記載のクエン酸エステル類、特開平11-90946号記載の置換フェニルリン酸エステル類などが好ましく用いられる。これらの可塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量はセルロースアシレートに対して5～30質量%が好ましく、特に8～16質量%が特に好ましい。

劣化防止剤や紫外線防止剤については、特開昭60-235852号、特開平3-199201号、同5-197073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号、同6-118233号、同6-148430号、同7-11056号、同7-11055号、同7-11056号、同8-29619号、同8-239509号、特開2000-204173号の各公報に記載がある。劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（B H T）を挙げることができる。紫外線吸収剤は、波長370 nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ波長400 nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などであり、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物が特に好ましい。これらの化合物の添加量は、セルロースアシレートに対し

て重量割合で1 ppm～1万ppmが好ましく、10～1000 ppmが更に好ましい。

5 フィルムの面内のレターデーション（R_e）は0～300 nmの範囲が好ましく用途に応じて調整される。又、フィルムの厚さ方向のレターデーション（R_t
h）も重要であり、本発明のセルロースアシレートフィルムのR_thは100 μ
m当たり、0 nm～600 nmであり、さらには0 nm～400 nmで用いられ
る。

10 本発明のセルロースアシレートフィルムを形成するにあたり、該セルロースア
シレート溶液を流延する前に剥離剤の少なくとも一種を溶液の0.005～2質
量%添加することが好ましく、以下の化合物が例示できる。



15 剥離剤の使用量は、溶液の0.002～2質量%で、さらに好ましくは0.0
1～0.5質量%である。また、微粒子を添加してフィルムの軋みを防止する目
的で、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バ
リウム、酸化チタン、アルミナ、マンガンコロイド、二酸化チタン、硫酸ストロ
ンチウムバリウム、二酸化ケイ素などの無機微粒子、カルシウム、マグネシウム
などのアルカリ土類金属の塩なども添加される。その場合表面の突起物の平均高
20 さが0.005～10 μmであり、好ましくは0.01～5 μmであり、球形、
不定形マット剤で突起物を形成する場合はその含有量が0.5～600 mg/m²
²であり、より好ましいのは1～400 mg/m²である。

25 セルロースアシレート溶液は、流延に先だって、金網、紙、ネルなどの適当な
濾材を用いて、未溶解物やゴミ、不純物などの異物を濾過除去しておくのが好ま
しい。セルロースアシレート溶液の濾過には、絶対濾過精度が0.05～100
μmのフィルターを用いるのが一般的であり、さらには絶対濾過精度が0.5～
10 μmであるフィルタを用いることが好ましい。その場合、1.57 MPa以下、
好ましくは1.18 MPa以下、更に好ましくは9.8 MPa以下、特に好
ましくは0.20 MPa以下の濾過圧力で濾過することが好ましい。

本発明における金属酸化物を充填したセルロースアシレートフィルムの製造方法について述べる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造する方法及び設備は、従来セルローストリニアセテートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。

5 以下、図1を参照しながら溶液流延製膜装置について説明する。溶解タンク(釜)において調製されたドープ11・12(セルロースアシレート溶液)をストックタンク31・32で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡し、最終調製する。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプ33・34を通して加圧型ダイ40に送り、ドープを
10 加圧型ダイの流延口(スリット)からエンドレスに走行している流延部の支持体37の上に均一に流延し、支持体37がステンレス支持体回転用ドラム35・36のまわりをほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜39(ウェブとも呼ぶ)を支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了し
15 て巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組合せはその目的により変えることができる。

本発明では、金属酸化物を充填したセルロースアシレート溶液を、支持体としての平滑なバンド上或いはドラム上に単層液として流延してもよいし、2層以上の複数のセルロースアシレート液を共流延してもよい。複数のセルロースアシレート溶液を流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレート溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製するタンデム流延でもよく、隣接する2つの流延口からセルロースアシレート溶液を共流延することによってもフィルム化することでもよい。これらの流延方法としては、特開平6-134933号又は特開平11-198285号など
20 に記載の方法が適応できる。
25

また、流延口である加圧型ダイの手前で、2種のセルロースアシレート溶液の層流を形成させ、層流の状態で流延させることもできる。

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造に係る支持体上におけるドープの乾燥は、乾燥工程における乾燥温度は30~250°C、特に40~180°Cが

好ましく、特公平5-17844号公報に記載がある。更には、積極的に幅方向に延伸する方法もあり、本発明では、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などに記載されている。フィルムの延伸は、一軸延伸でもよく2軸延伸でもよい。フィルムの延伸倍率（元の長さに対する延伸による増加分の比率）は、10～30%であることが好ましい。

本発明のでき上がり（乾燥）後のセルロースアシレートフィルムの厚さは、使用目的によって異なるが、通常5～500μmの範囲であり、更に20～250μmの範囲が好ましく、特に30～180μmの範囲が最も好ましい。なお、光学用途としては30～110μmの範囲が特に好ましい。

2層以上の積層フィルムの場合は、金属酸化物を充填した高弾性のセルロースアシレート層の厚さは、5μm以上100μm以下が好ましく、10μm以上50μmがより好ましい。

厚さの調製は、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、支持体速度などを調節することにより達成することができる。

本発明のでき上がり後のセルロースアシレートフィルムの透過率は85%以上が好ましく、90%以上がさらに好ましい。ここで、透過率とは、可視域における平均透過率をいう。この透過率は、実施例記載の装置により測定することができる。この透過率は実施例記載の装置により測定することができる。

また、本発明のでき上がり後のセルロースアシレートフィルムのヘイズは5%以下が好ましく、1%以下がさらに好ましい。

平均透過率及びヘイズは、実施例記載の装置で測定できる。

本発明では、セルロースアシレートフィルムに表面処理を行うことによって、セルロースアシレートフィルムと各機能層（例えば、ハードコート層、下塗層およびバック層）との接着の向上を達成することができる。接着向上のために、グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、プラズマ処理、火焰処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。また、本発明の表面処理として好ましいアルカリ鹼化処理は、通常、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶

液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行う。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの濃度は0.1モル／リットル～3.0モル／リットルであることが好ましく、0.5モル／リットル～2.0モル／リットルがさらに好ましい。アルカリ溶液の温度としては、
5 室温～90°Cが好ましく、30°C～70°Cがさらに好ましい。アルカリ溶液処理したフィルムは、次に一般には水洗され、しかる後に酸性水溶液を通過させた後に再度水洗して表面処理したセルロースアシレートフィルムを得る。この時、使用できる酸としては塩酸、硝酸、酢酸、蟻酸、クロロ酢酸、シュウ酸などであり、その濃度は0.01モル／リットル～3.0モル／リットルが好ましく、0.0
10 5モル／リットル～2.0モル／リットルがさらに好ましい。酸が硫酸のような二塩基酸の場合はその濃度は0.005モル／リットル～1.5モル／リットルが好ましく、0.025モル／リットル～1.0モル／リットルがさらに好ましい。本発明のセルロースアシレートフィルム支持体と機能層との接着を達成するために、下塗層（接着層）を設けこの上に所望の機能層を塗布することも好まし
15 い。

本発明のセルロースアシレートフィルムの少なくとも一層に帯電防止層を設けることも可能である。導電性素材としては、導電性金属酸化物や導電性ポリマーが好ましい。なお、蒸着やスパッタリングによる透明導電性膜を設けてもよい。導電性層は、最外層でもよいし、内部層でも良い。導電層の導電性は、抵抗が1
20 $10^0 \sim 10^{12} \Omega$ であることが好ましく、特には $10^0 \sim 10^{10} \Omega$ であることが好ましい。導電性金属酸化物の使用が好ましく、この例としてはZnO、TiO₂、SnO₂、In₂O₃、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅など、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特にZnO、SnO₂あるいはV₂O₅が好ましい。導電性イオン性高分子化合物としては、主鎖中に解離基をもつアイオネン
25 型ポリマー、側鎖中にカチオン性解離基をもつカチオン性ペンダント型ポリマー；などを挙げることができる。さらに本発明の導電性材料として、有機電子伝導性材料もこのましく、例えばポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリアセチレン誘導体などを挙げることができる。

本発明においては、いずれかの機能性層に界面活性剤が用いられてもよく、ノ

ニオン性、カチオン性、ベタイン性のいずれも使用できる。さらにそれらのフッ素系界面活性剤も有機溶媒の濡れ改良剤、帯電防止剤として好ましく用いられる。

また、本発明に於いては、セルロースアシレートフィルムの上のいずれかの層に

滑り剤を含有させることも可能であり、例えば、特公昭53-292号に記載の

5 ポリオルガノシロキサン、米国特許第4,275,146号記載の高級脂肪酸アミド、特公昭58-33541号公報、英国特許第927,446号、特開昭55-126238号及び同58-90633号記載の高級脂肪酸エステル（炭素数10～24の脂肪酸と炭素数10～24のアルコールのエステル）、などが知られている。

10 本発明のセルロースアシレートフィルムは、様々な用途に供することができる。

光学補償シート、2軸延伸セルロースアシレートフィルムとして用いることができる。すなわち、セルロースアシレートフィルム上に種々の機能性薄膜を形成することができる。機能性薄膜としては、反射防止層、防眩性層、帯電防止層、入／4層、ハードコート層が例示できる。ハードコート層を設けて表面の硬度が硬

15 い特徴を有する機能性フィルムとして使用することが可能であり、特にハードコート層を有し更にその上層に反射防止層などの機能性薄膜を有する高硬度機能性薄膜付フィルムとして使用することに適している。又、機能性薄膜の厚みは目的とする機能によって異なる。例えば、反射防止層の膜厚は、1 nm～800 nmであり、好ましくは数10 nm～数100 nmの範囲であり、ハードコート層の膜厚は、1 μmから100 μmであり、好ましくは数μmから100 μmである。なお、「数10 nm」とは、慣用的に、20 nm～60 nmを意味する。

20 ハードコート層は、本発明のセルロースアシレート基材に耐傷性を付与する機能を有する。本発明のセルロースアシレートフィルムに、このハードコート層を設けることが好ましい。

25 ハードコート層は、架橋されたバインダーポリマーを含む。架橋されたバインダーポリマーを含むハードコート層は、多官能の活性エネルギー線重合性化合物と重合開始剤を含む塗布液を透明基材上に塗布し、多官能の活性エネルギー線重合性化合物を重合させることにより形成できる。官能基としては、重合性不飽和二重結合基が好ましい。重合性不飽和二重結合基の例としては、アクリレート基、

メタクリレート基、ビニル基を挙げることができる。反応性の観点よりアクリレート基が好ましく持いられる。

また、本発明に用いるハードコート層は公知の重合性樹脂を用いることが出来、熱硬化性樹脂、活性エネルギー線重合性樹脂等があるが、活性エネルギー線重合性樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂としてはメラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等のプレポリマーの架橋反応を利用する反応性樹脂が挙げられる。

活性エネルギー線としては、放射線、ガンマ線、アルファー線、電子線、紫外線（近紫外線、中紫外線、遠紫外線、真空紫外線を含む。）等が挙げられるが、紫外線が好ましい。

多官能の活性エネルギー線重合性化合物は、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1,2,4-シクロヘキサントリオール、ポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。二種類以上の多官能の活性エネルギー線重合性化合物を併用してもよい。

活性エネルギー線重合性化合物の例としては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の、活性エネルギー線、特に紫外重合性の多官能化合物が挙げられる。

ハードコート層の厚さは適宜選択できるが、5～50μm、好ましくは10～30μmが好ましい。

ハードコート層に、無機微粒子を添加することにより膜としての架橋収縮率を改良し、塗膜の平面性を向上させ、塗膜の硬度を上げることができる。一般に無機微粒子は有機物よりも硬く、UV照射等で収縮することができない。従って、無機微粒子をハードコート層に添加することで、層全体が硬くなり耐傷性が改良されるとともに架橋反応によるハードコート層の収縮が抑制され、ハードコート層を設けたフィルムの変形も防止できる。ただし、無機微粒子はバインダーポリマー

との親和性が低いため、無機微粒子のまま添加しても無機微粒子／バインダーポリマー間が破壊しやすく、耐傷性、変形を改善することは難しい。そこで、無機微粒子を微粒子と親和性の高い、前記の表面処理剤で表面処理することにより、無機微粒子とバインダーポリマーとの親和性を改善することができる。

- 5 無機微粒子としては硬度が高いものが好ましく、モース硬度 6 以上、好ましくは 7 以上の無機粒子がさらに好ましい。例えば、二酸化ケイ素粒子、二酸チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子が含まれる。このうち二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム粒子が特に好ましい。
- 10

図面の簡単な説明

第 1 図は本発明のセルローストリアシレート積層フィルムの共流延を実施する製造装置の一例の概略図である。

15

実施例

以下に実施例にて具体例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例 1 ~ 6)

- 20 各実施例において、セルロースアシレート溶液、フィルムの製造および得られたフィルムの特性評価は以下のように行った。

(1) フィルムの表面弾性率の測定

本発明における表面弾性率は、微小表面硬度計（（株）フィッシャー・インスツルメンツ社製：フィッシャースコーピ H 100 VP - HCU）を用いて求めた値である。具体的には、ダイヤモンド製の四角錐圧子（先端対面角度；136°）を使用し、試験荷重下での押し込み深さを測定し、試験荷重をその試験荷重で生じた圧子の幾何学的形状から計算される圧痕の表面積で割ったユニバーサル硬度から求められる値であり、押し込み深さ 1 μm で値である。

なお、フィルム全体の弾性率はこの試験で求められる表面弾性率と相関する。

(2) フィルムの鉛筆硬度試験

鉛筆引っ搔き試験の硬度は、作製したフィルムを温度25°C、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、9.8N(1kg重)の加重にて傷が認められない鉛筆の硬度の値である。

(3) フィルムの透過率、ヘイズ

ヘイズ計(1001DP型、日本電色工業(株)製)を用いて測定した。

(4) セルローストリニアセテート溶液の作製

酢酸メチル/アセトン/メタノールの混合溶液(85/15/5;質量%)に、
よく攪拌しながらセルローストリニアセテート(置換度=2.7、粘度平均重合度
=310)を徐々に添加し(16質量%)、室温(25°C)にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物をゆっくり攪拌しながら、-8°C/分で-30°Cまで冷却、その後-70°Cまで冷却し6時間経過した後、+8°C/分で昇温し、
内容物のゾル化がある程度進んだ段階で、内容物の攪拌を開始し、50°Cまで加温しドープを得た。

なお、セルローストリニアセテートドープには、シリカ粒子(粒径20nm)、
トリフェニルfosfate/ビフェニルジフェニルfosfate(1/2)、
2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジンをそれぞれセルロースアシレートの0.5質量%、1.0質量%、又は1.0質量%添加した。

(5) フィラー充填セルローストリニアセテートドープの作製

セルローストリニアセテート中の添加量が表1に記載したようになるように計算された金属酸化物(フィラー)および表1記載の表面修飾剤を酢酸メチル/アセトン/メタノールの混合溶液(85/15/5;質量%)に添加し、ガラスピーカスを用いてサンドグラインダーミルで分散した液を作製し、上記のセルローストリニアセテートドープに添加し、さらに、ニーダーで剪断混合しフィラー充填ドープを作製した。

次に得られたドープを50°Cにて、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)で濾過し、さらに絶対濾過精度0.0025mmの濾紙(

ポール社製、F H 0 2 5) にて濾過した。

(6) セルロースアシレートフィルムの製造

溶液を有効長が 6 m のバンド流延機を用いてバンド状に流延し、乾燥後、フィルムをバンドから剥ぎ取った。さらに、120 °C の環境下で 30 分乾燥して溶剤を蒸発させセルロースアシレートフィルムを得た。なお、膜厚は 100 μm になるように調整した。作製したフィルムの特性を表 1 に示す。

(7) ハードコート層の作製

セラミックコートのベッセルに、シクロヘキサノン 337 g、PM-2 (日本化薬 (株) 製リン酸基含有メタアクリレート) 31 g、AKP-G015 (住友化学工業 (株) 製アルミナ : 粒径 15 nm) 92 g をサンドミル (1/4 G のサンドミル) に量りとり、1600 rpm、5 時間微細分散した。メディアは 1 m mΦ のジルコニアビーズを 1400 g 用いた。分散後、ビーズを分離し、表面修飾したアルミナを得た。

ついで、表面処理したアルミナ微粒子の 43 質量% シクロヘキサノン分散液 1 16 g に、メタノール 97 g、イソプロパノール 163 g およびメチルイソブチルケトン 163 g を加えた。次いで、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (D P H A、日本化薬 (株) 製) 200 g、光重合開始剤 (イルガキュア 184、チバガイギー社製) 7.5 g を加えて溶解した。混合物を 30 分間攪拌した後、孔径 1 μm のポリプロピレン製フィルタで濾過して電離放射線硬化のハードコート層用塗布液を調製した。

表 1 に記載のセルローストリアセテートフィルムを基材として、上記のハードコート層用塗布液を乾燥膜厚が 10 μm になるようにワイヤーバーで塗布・乾燥し、紫外線照射し硬化層が積層されたハードコートフィルムを作製した。作製したハードコートフィルムの特性を表 1 に示す。

表 1

	フィラー 粒径 (nm)	表面修飾剤 ／処理量(質量%)	フィラーワーク度 (体積%)	表面弹性率 (GPa)	鉛筆硬度	透過率 (%)	ヘイス (%)	ハードコート 塗布後鉛筆硬度
実施例 1	アルミナ (酸化アルミニウム； 日本エロジル株製)	13 a/10%	5	4.0	B	91	0.8	3H
実施例 2	同上	同上	a/10%	10	4.2	B	90	1.0
実施例 3	同上	同上	a/10%	20	4.5	HB	86	1.2
実施例 4	アルミナ (AKP-G015； 住友化学工業株製)	長径 100 *	a/10%	10	4.1	B	90	1.0
実施例 5	アルミナ (AKP-50； 住友化学工業株製)	200 *	a/10%	10	4.2	B	90	1.1
実施例 6	シリカ (AEROJIL 200； 日本エロジル株製)	12	b/10%	10	4.1	B	91	0.9
比較例 1	無し	-	-	-	3.5	2B	93	0.6
比較例 2	アルミナ (AKP-20； 住友化学工業株製)	500	a/10%	10	4.3	B	85	5.0

表面修飾剤a : CH₃COO (C₆H₁₀COO)₂H表面修飾剤b : CH₃COCH₂COOC₃H₆Si (OCH₃)₃

* : 紡錐形 短径10nm (アスペクト比10)

(実施例 7 及び 8)

前記（4）に記載したフィラー無充填のセルロースアセテート溶液と第1表に示す実施例6のドープとを調製し、図1に示すような2層共流延ダイを用いて、
 -5°Cに維持したステンレス支持体（冷却ドラム）の上に、フィラー充填ドープ
 5 がステンレス支持体側になるように、同時に押し出して流延した。次に、50°Cの熱風を流延したドープ面上に流して1分間乾燥した後、流延膜を支持体から剥
 ぎ取り、さらに120°Cで30分間乾燥して、本発明に従う二層構造のセルロースアシレートフィルムのサンプル2種類を製造し、それぞれ、実施例7、実施例
 8とした。得られたサンプルのフィラー充填層とフィラー無充填層の乾燥後の厚
 10 さはそれぞれ第2表に示す通りであった。両層の厚さの合計は100μmであった。
 また、ハードコート層の塗設はフィラー充填側に行った。

(比較例3)

実施例6のドープの替わりに（4）と同じ組成のドープを用いたこと以外は実
 施例7と同様にして、比較のために二層構成のセルロースアシレートフィルムを
 15 作成した。

得られた評価結果をまとめて表2に示す。HCはハードコート層を表す。

表2

	フィラー入り層厚 (μm)	フィラーワ希層厚 (μm)	表面弹性率 (GPa)	鉛筆硬度	透過率 (%)	ヘイズ (%)	HC付 鉛筆硬度
実施例7	40	60	4.0	B	92	0.7	3H
実施例8	50	50	4.1	B	91	0.8	3H
比較例3	0	50/50	3.5	2B	93	0.6	2H

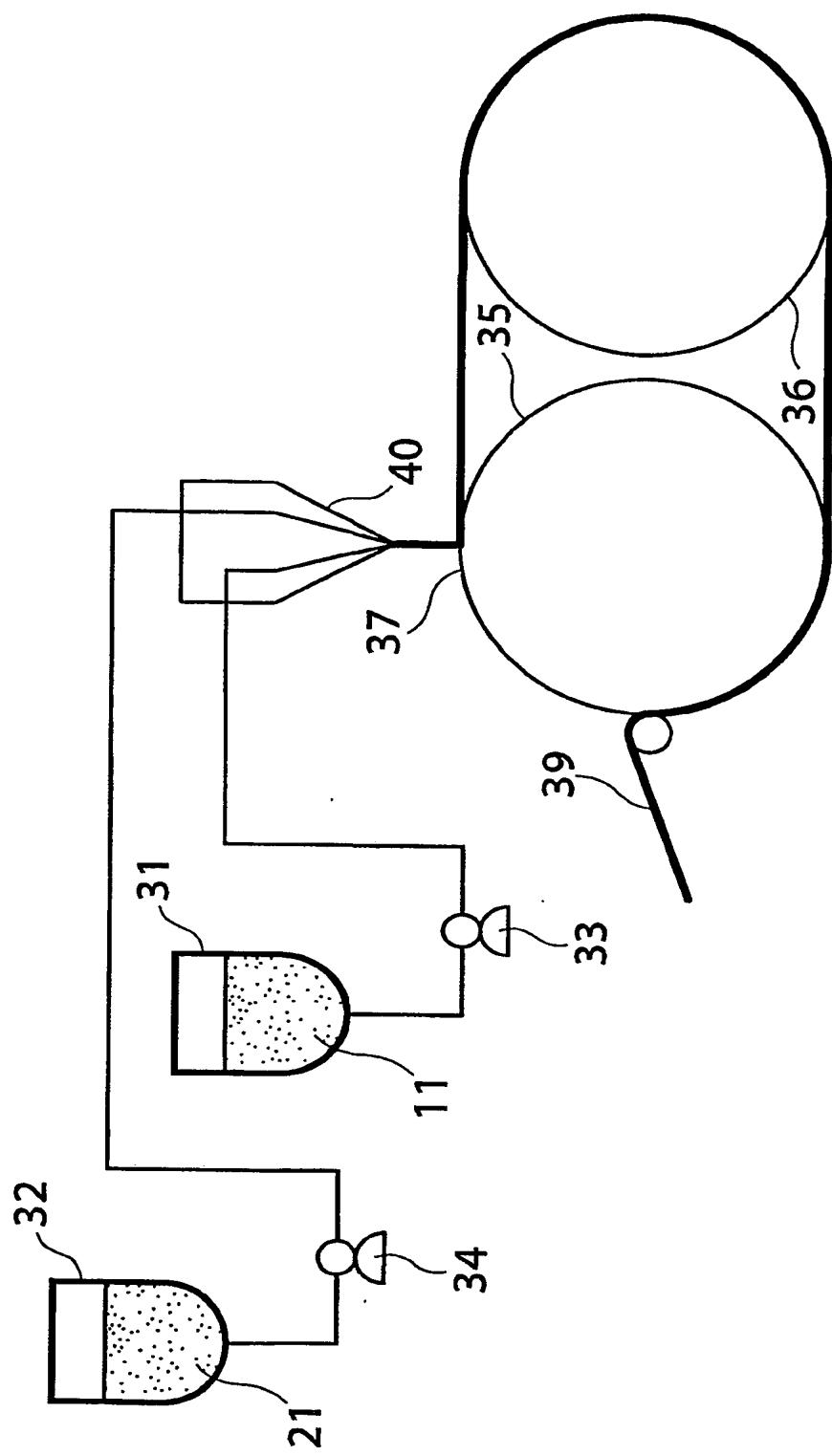
表1に示すように、本発明の金属酸化物を充填したセルロースアシレートフィルムは表面硬度が大きく、機械的特性と光学特性に優れていることが解る。さら

にハードコートフィルムとして用いた場合も鉛筆硬度が上昇しており、表面の硬度が必要な表面保護フィルムや反射防止フィルムの基材として有効である。

請求の範囲

1. 平均粒径が 1 nm 以上 400 nm 以下の金属酸化物を 1 体積 % 以上 99 体積 % 以下 含有することを特徴とするセルロースアシレートフィルム。
- 5 2. 該金属酸化物がモース硬度 7 以上の金属酸化物である請求項 1 に記載のセルロースアシレートフィルム。
3. 該金属酸化物が酸化アルミニウム又は二酸化ケイ素である請求項 1 又は 2 に記載のセルロースアシレートフィルム。
4. 該金属酸化物が表面修飾剤で表面処理された請求項 1 ないし 3 いずれか 1 10 つに記載のセルロースアシレートフィルム。
5. 表面弾性率が 4 GPa 以上である請求項 1 ないし 4 いずれか 1 つに記載のセルロースアシレートフィルム。
6. 該セルロースアシレートフィルムが、請求項 1 ないし 5 いずれか 1 つに記載のセルロースアシレートフィルムからなる層と金属酸化物を実質的に含有しない層の少なくとも 2 層とからなる積層構造を有するセルロースアシレートフィルム。
- 15 7. 前記請求項 1 ないし 6 いずれか 1 つに記載のセルロースアシレートフィルム上に機能性薄膜を形成した機能性薄膜付セルロースアシレートフィルム。
8. 表面修飾剤で表面処理された平均粒子径 1 nm 以上 400 nm 以下の金属 20 酸化物微粒子の微分散物を 1 体積 % 以上 99 体積 % 以下 含有するセルロースアシレートドープを流延することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L1/12, C08K3/22, C08J5/18, B29C41/28//C08L1:12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08J5/00, C08J5/18,
B29C41/00-41/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-2799 A (Konica Corp.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; Par. Nos. [0014] to [0016]; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 11-5851 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99), Claims; Par. Nos. [0014] to [0016], [0037], [0039] to [0041]; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 10-95862 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 April, 1998 (14.04.98), Claims; Par. Nos. [0011] to [0012]; Claims (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 April, 2002 (26.04.02)	Date of mailing of the international search report 21 May, 2002 (21.05.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-44327 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 February, 1998 (17.02.98), Claims; Par. Nos. [0011] to [0014]; examples (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/00458

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int C 17 C08L1/12, C08K3/22, C08J5/18, B29C41/28//
C08L1:12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int C 17 C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08J5/00,
C08J5/18, B29C41/00-41/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-2799 A (コニカ株式会社) 2001.01.09, 特許請求の範囲、段落【0014】～【0016】及び実施例(ファミリーなし)	1-8
Y	J P 11-5851 A (富士写真フィルム株式会社) 1999.01.12, 特許請求の範囲、段落【0014】～【0016】、【0037】、【0039】～【0041】及び実施例(ファミリーなし)	1-8
Y	J P 10-95862 A (富士写真フィルム株式会社)	1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.02

国際調査報告の発送日

21.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

小野寺務



4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	1998.04.14, 特許請求の範囲、段落【0011】～【0012】及び特許請求の範囲 (ファミリーなし) JP 10-44327 A (富士写真フィルム株式会社) 1998.02.17, 特許請求の範囲、段落【0011】～【0014】及び実施例 (ファミリーなし)	1-8